Beiträge

zur

Kenntniss der aromatischen Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

von

Otto Stüber
aus Stuttgart.

Stuttgart, 1872.
Druck der J. B. Metzler'schen Buchdruckerei.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Hofrath Dr. v. Fehling

aus Hochachtung und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen wurden in dem von Herrn **Geh. Hofrath Dr. v. Fehling** geleiteten I. chemischen Laboratorium der Königlichen Polytechnischen Schule in Stuttgart auf Veranlassung des Herrn **Professor Dr. Victor Meyer** ausgeführt und erlaube ich mir, demselben für den werthvollen Rath und die wirksame Unterstützung, welche er mir hiebei zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0299

Die grosse Anzahl chemischer Verbindungen, welche man bereits seit Jahren unter dem gemeinsamen Namen der aromatischen Substanzen zusammenzufassen gewohnt war, und welche sich durch die Arbeiten vieler Chemiker von Tag zu Tag vergrösserte, war lange Jahre hindurch ohne theoretische Erklärung geblieben und namentlich erheischten die in dieser Gruppe so zahlreichen Isomerien dringend eine alle Erscheinnungen umfassende Theorie, welche gestattete, dieselben von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus zu betrachten und zu erklären.

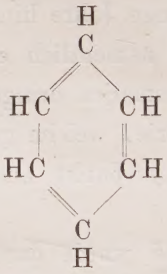
Erst im Jahre 1865 wurde durch Kekulé*) Licht in dieses Chaos gebracht, welcher durch seine berühmte Theorie Gesichtspunkte schuff, die eine gemeinsame Erklärung der Thatsachen möglich machten. Er zeigte nämlich, dass alle aromatischen Verbindungen, als von einem gemeinsamen Kern, dem Benzol, ausgehend zu betrachten seien, in welchen der Wasserstoff durch andere Gruppen ersetzt wird, und dass somit alle aromatischen Substanzen als Benzolderivate aufzufassen sind.

Es handelte sich nun zunächst darum, über die Constitution des Benzols selbst klar zu werden, und Kekulé ging

*) Kekulé An. Ch. Ph. Bd. 137 S. 129 und Kekulé Soc. chim. 27. Jan. 1865.

hiebei von dem Acetylen, welches aus 2 CH Gruppen besteht, aus, um die Formel des Benzol's, welches C_6 H_6 zusammen gesetzt ist, zu erklären.

Da nach den Versuchen von Berthelot das Acetylen sich durch Einwirkung der Hitze polymerisirt und Benzol liefert, so durfte man schliessen, dass lezteres aus 6 CH Gruppen (wie das Acetylen aus zweien) zusammengefügt sei, und unter den zahlreichen Bindungsarten, nach denen man 6 derartige Gruppen verkettet annehmen kann, wählte Kekulé die Folgende, von welcher er nachwies, dass sie das chemische Verhalten und die Natur der aromatischen Verbindungen am besten erkläre:



Indem nun die Wasserstoffatome alle oder zum Theil durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt werden, entstehen die aromatischen Verbindungen, welche also als Substitutionsproducte des Benzol's angesehen werden müssen.

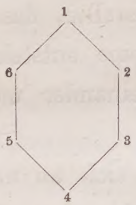
Ueber die Isomerien der aromatischen Verbindungen konnte man sich nunmehr leicht Rechenschaft geben.

Sind nämlich die sechs Wasserstoffatome des Benzol's oder die von ihnen eingenommenen Plätze gleichwerthig, so kann die Verschiedenheit isomerer Modificationen nur auf Verschiedenheit der Stellung beruhen, welche das den Wasserstoff des Benzol's vertretende Element oder Radical einnimmt.

Sobald die Wasserstoffatome des Benzol's dagegen nicht gleichwerthig wären, so bliebe als Erklärung dieser Isomerien nur die Verschiedenheit der ganz bestimmten Stellung der den Wasserstoff des Benzol's ersetzenden Elemente oder Radicale.

Ist die obige Formel des Benzol's richtig, sind also die 6 Wasserstoffatome gleichwerthig, so können die Monosubstitutionsproducte des Benzol's nur in einer Modification existiren, wären sie aber verschieden gestellt, so müssten dieselben in wenigstens 2 Modificationen bestehen.

Wirklich kennt man nun auch die Monoderivate alle nur in einer Modification, so viel Versuche auch schon zur Darstellung ihrer Isomeren gemacht wurden, und dies bestätigt unsere Formel, denn in dem gegebenen Schema

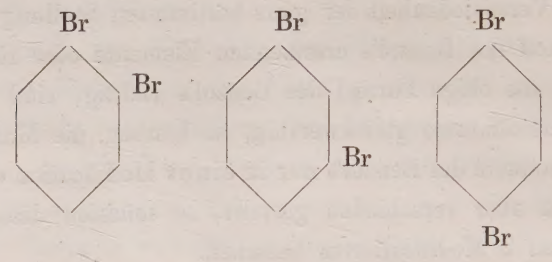


haben die Plätze der 6 H Atome, (die Ecken des Sechsecks) alle genau denselben Werth.

Anders bei den zwei — drei — oder mehrfach substituirten Benzolen.

Sobald 2 oder mehr Wasserstoffatome durch Elemente oder Radicale vertreten sind, so treten Isomerien auf, und zwar finden wir stets 3 isomere Modificationen, wenn die eintretenden Gruppen gleichartig sind. So sind z. B. bei den Biderivaten die Stellungen 1,2. 1,3. 1,4. möglich, und es kann,

beispielsweise, das Dibrombenzol in folgenden Modificationen existiren:



welche wir als 1,2 —, 1,3 —, und 1,4 Dibrombenzol bezeichnen.

Diese Stellungen aufzuklären, war lange eine schwierige, ja anfangs sogar unlösbare Aufgabe.

Den ersten Versuch zu ihrer Lösung machte Kekulé, indem er die Theorie aufstellte, dass bei den durch directen Eintritt gleichartiger Atome entstehenden Biderivaten immer die eintretenden Atome einander möglichst fliehen, d. h. die Stellung 1,4 einnehmen.

Diese Theorie lässt sich an nachfolgendem Beispiele erklären; man nehme das Monobrombenzol und führe in dies noch ein weiteres Bromatom ein, so würde dieses zweite Bromatom sich einen möglichst weit entfernten Platz von dem schon vorhandenen Bromatom aufsuchen, weil dort die andern Atome noch am wenigsten mit Brom gesättigt seien, und daher die grösste Anziehung für Brom vorhanden sei; danach müsste dann auch das aus dem Monobromderivat durch directe Substitution entstehende Bibrombenzol, der 1,4 Reihe angehören. Allein spätere Versuche zeigten, wie ich weiter unten noch genau anführen will, dass hierüber keine strenge Gesetzmässigkeit existire, sondern, dass sowohl Glieder der Einen,

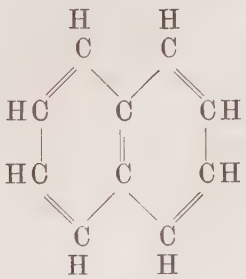
wie der andern Reihe entstehen, obwohl bei Gleichheit der substituirenden Gruppen wenigstens, vorzugsweise 1,4 Verbindungen gebildet werden.

Auf experimentellem Wege wurde die Frage zuerst von Gräbe systematisch in Angriff genommen *).

Eine Experimentaluntersuchung dieses Chemikers über Naphtalin, basirt auf Kekulé's Theorie der aromatischen Verbindungen, liessen eine Entscheidung über die Lagerung der Atome im Naphtalin nicht allein zu, sondern erlaubte auch weitere bestimmte Schlüsse über die Stellung der Seitenketten in gewissen Benzolderivaten zu ziehen.

Gräbe's Untersuchungen enthielten nämlich das Material zur Entscheidung der Frage nach der Stellung der Carboxylgruppen in einer der 3 Bicarbonsäuren des Benzol's, der durch Oxydation des Naphtalins entstehenden Phtalsäure.

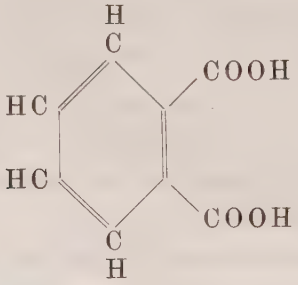
Es gelang ihm, auf's bestimmteste nachzuweisen, dass das Naphtalin, $C_{10}H_8$, zweimal die Benzolgruppirung der Kohlenstoff und Wasserstoff-Atome enthielt, und dass demselben daher die schon von Erlenmeyer vermuthungsweise aufgestellte Formel:



zukommt.

*) Annalen Chem. und Pharm. Bd. 149 S. 10—28.

Da nun die Phtalsäure durch Zerstörung eines der beiden Benzolkerne entsteht, indem 2 C Atome desselben in Form von Carboxylen mit dem unversehrt bleibenden Kern in Verbindung bleiben, so muss dieselbe die Formel



haben, d. h. die Carboxylgruppen derselben befinden sich in der Stellung 1, 2.

Eine Bestätigung hierfür zeigt das Verhalten der Phtalsäure sowohl in Beziehung auf die Leichtigkeit der Anhydrid-Bildung, als auf die Aufnahme von Wasserstoff, wie schon früher Gräbe und Born*) gezeigt hatten.

Jetzt konnte man bei den Benzolderivaten überhaupt in der Bestimmung der Plätze weiter gehen. Baeyer**) zeigte, dass die Methylgruppen des Mesitylens (Trimethylbenzol) die Plätze 1, 3 und 5 einnehmen, wie sich aus der Bildung dieses Kohlenwasserstoffes aus Aceton ergibt, es folgt daraus, dass das Bimethylbenzol, das aus dem Mesitylen entsteht, das Isoxylol, den Platz 1, 3 erhält. Demnach haben nun die Carboxyle der durch Oxydation des Isoxylols entstehenden Isophtalsäure

*) Annalen der Chem. und Pharm. 142. 133.

**) Annalen der Chem. Suppl. V. 79.

die Plätze 1, 3 und für die Terephtalsäure bleibt nur noch die Stellung 1, 4 übrig.

Diess die Constitution der drei isomeren Benzolbicarbonsäuren.

Dass der Terephtalsäure die Stellung 1, 4 zukomme, zeigt ausserdem Ladenburg*) mit Hinblick auf Hübner und Petermann's **) Untersuchungen über die isomeren Bromnitrobenzolsäuren.

Somit haben die Verbindungen der Terephtalsäurereihe, die sog. Para-Verbindungen die Stellung 1, 4.

Jetzt blieb noch zu beweisen, ob die sog. Orthoreihe die Stellung 1, 2 oder 1, 3 habe. Einen Anhaltspunkt hiezu gibt Gräbe***) in seiner Untersuchung über die Chinongruppe. Dort wird ausführlich begründet, dass im Hydrochinon, welches der Orthoreihe angehört, die beiden Hydroxyle neben einander liegen. Bei dieser Annahme ergibt sich aber dann sofort auch die Constitution der Metareihe als 1, 3. Kekulé's Betrachtungen über die Stellung der isomeren Benzolbisubstitutionsproducte in seiner Abhandlung über die aromatischen Verbinbungen †*), welche für die Orthoreihe die Stellung 1, 4 anannehmen, stimmen nun hiemit nicht überein. Obwohl nun Baeyer gegenüber Kekulé's Ansicht, dass bei der Bildung von Dichlorbenzol oder Dibrombenzol das zweite Chlor oder Bromatom die am entferntest liegende Stellung einnehme, die entgegengesetzte annimmt, so ist diess doch, wie die gleich-

*) Berichte Chem. Ges. 1869. 140.

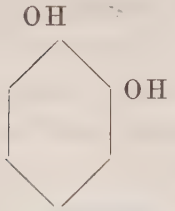
**) Annalen Chem. und Pharm. 149. 129.

***) Gräbe, Annalen Chem. und Pharm. Bd. 149. 27.

†*) Annalen d. Chem. 133. 74.

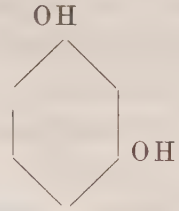
zeitige Bildung isomerer Verbindungen beweist, nicht als allgemeine Regel, die überall durchgeführt werden könnte, zu betrachten. Gestützt auf die Betrachtung über die Constitution des Naphtalins und Mesitylen stellte also Gräbe mit Zugrundelegung der Untersuchungen von Kekulé und von Körner über Bioxybenzole die Hauptgruppe der drei Reihen folgend zusammen:

1, 2. Reihe.



Hydrochinon.
Phtalsäure.

1, 3. Reihe.



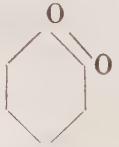
Brenzcatechin.
Isophtalsäure.

1, 4. Reihe.

Resorcin.
Terephtalsäure.

Die Gründe, welche ihn zur Annahme der 1, 2 Stellung für das Hydrochinon veranlassten, sind kurz die folgenden:

Von den oben angeführten drei isomeren Bihydroxylbenzolen sind die 2 letzteren beständig, nur das Hydrochinon gibt sehr leicht 2 Wasserstoffatome ab und liefert Chinon



In Chinon sind die beiden Sauerstoffatome mit einander verbunden, es üben also im Hydrochinon die Sauerstoffatome die grösste Anziehung auf einander aus, folglich sind sie auch

einander am nächsten, d. h. nehmen die Stellung 1, 2 ein. Dieser Beweis ist freilich für weniger scharf als die vorher angeführten zu betrachten. Die Constitution des Resorcins wurde von Garrick durch Ueberführung der Benzoldisulfosäure, (welche beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefert) in Terephtalsäure als 1, 4 erkannt, und somit blieb für das Brenzkatechin nur die oben angenommene Stellung 1, 3 übrig.

Somit waren als ziemlich sicher festgestellt zu betrachten, die Stellungen der Bicarboxyl- und Bihydroxylbenzole und es ergab sich von selbst die Methode, die Stellung anderer Biderivate des Benzol's aufzuklären in der Ueberführung desselben in ein Bihydroxyl- oder Bicarboxylbenzol.

Oben ist schon erwähnt, dass die Abstossung gleichartiger Gruppen (wie sie Kekulé annahm) nicht als allgemeines Gesetz betrachtet werden kann und aus diesem Grunde unternahm es V. Meyer*) nach einem Substitutionsgesetz auf dem umgekehrten Wege zu suchen und er stiess hiebei in der That auf sehr interessante Regelmässigkeiten.

Er stellte sich nämlich die Frage, ob nicht, da die Abstossung gleichartiger Gruppen zu einem bestimmten Ziele nicht geführt hatte, beim Eintritt sehr verschiedenartiger Gruppen in das Benzol die Stellung derselben die benachbarte sein werde. Seine in diesem Sinne gemachte Voraussetzung, dass bei der Substitution NH 2 haltiger Benzol-Derivate durch negative Gruppen die neu eintretende negative Gruppe neben die positive Amidogruppe treten werde, wurde durch eine grosse Anzahl von Thatsachen bestätigt, und zwar war das Material hiezu um so reichlicher vorhanden, als die

*) Annalen der Chem. Bd. 156. S. 265.

durch directe Substitution einführbaren Gruppen, wie Chlor, Brom, Jod, NO_2, SO_3H saurer Natur sind, die Amidogruppe aber basischer Natur ist. Zur Bestätigung hiefür dient:

1) Das von A. W. Hofmann durch directe Jodirung des Anilins erhaltene Jodanilin ist von Körner in Jodphenol und diess in Hydrochinon übergeführt, dasselbe besitzt also in der That die Stellung 1, 2.

2) Das entsprechend erhaltene Monobromanilin ist von Glaser in Benzidin, und somit in Chinon übergeführt worden, ist also ebenfalls 1, 2.

3) Es tritt in dem durch Nitrirung des Acetanilids erhaltenen Nitranilin, das, wie Hofmann gezeigt, bei der Oxydation Chinon gibt, ebenfalls die Nitrogruppe neben die Acetamidogruppe.

4) Das gechlorte 1, 4 Toluidin wird nach Wroblewsky*) bei Ersetzung der NH_2 Gruppe durch Wasserstoff nach der Griess'schen Methode in 1, 3 Chlortoluol übergeführt, (welches bei der Oxydation 1, 3 Chlorbenzoësäure gibt).

Die Constitution dieses Chlortoluidins ist demnach

d. h. das Cl ist wirklich neben die Amidogruppe des Toluidins getreten.

*) Zeitschrift für Ch. 1869. S. 460.

5) Das nämliche gilt nach Wroblewsky für das gebromte Toluidin, und

6) nach Beilstein und Kuhlberg*) für das nitrirte Toluidin.

Durch diese Thatsachen hatte V. Meyer bewiesen, dass Cl, Br, J und die NO_2 Gruppe bei ihrem Eintritt in das Molecül aromatischer Amidverbindungen, die der NH_2 Gruppe am nächsten liegende Stellung einnehmen. Dagegen haben Malyscheff**) und Buff***) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluidin 2 verschiedene Sulfosäuren erhalten, von denen die Eine die SO_3H Gruppe an einem dem NH_2 nicht benachbarten Orte enthält; ferner haben V. Meyer und E. Ador gezeigt, dass die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin entstehende Sulfanilsäure nicht der 1, 2 — sondern der 1, 4 Reihe angehört, und somit nachgewiesen, dass die oben angeführte Regel sich nicht auf die SO_3H Gruppe, sondern nur auf Cl, Br, J und NO_2 erstreckt.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die Grenzen der Gültigkeit dieser Regel kennen zu lernen, indem ich versuchte, die Prozesse aufzuklären, welche stattfinden, wenn anders wirkende Kräfte sich der anziehenden Wirkung, die die Amidgruppe auf Cl, Br u. s. w. ausübt, entgegenstellen, und zwar habe ich als entgegenwirkende Kraft die Abstossung benützt, die 2 Bromatome beim Eintritt in das Benzol †*) aufeinander ausüben.

Die Frage, mit deren Lösung ich mich zunächst beschäftigt

*) Ann. Chem. und Pharm, Bd. 155. S. 23.

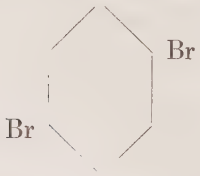
**) Zeitschr. Ch. 1869. S. 213.

***) Berichte der ch. Gesellsch. 1870. S. 796.

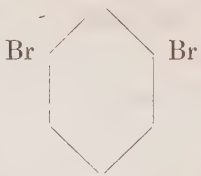
†*) V. Meyer, Ann. Ch. Pharm. 156. S. 281.

habe, ist kurz die folgende: Durch Bromirung von Anilin resp. Acetanilid entsteht das 1, 2 Bromanilin, und diese Verbindung geht durch weitere Einwirkuug des Broms in Dibromanilin über. Welches ist nun die Constitution des so entstehenden Dibromanilins? Offenbar ist die Frage für das erwähnte Thema von hohem Interesse, denn es stehen hier zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte einander gegenüber und der Versuch musste entscheiden, welche von beiden überwiege. Das durch directe Bromirung des Benzols entstehende Dibrombenzol besitzt bekanntlich nach Versuchen von V. Meyer die Stellung 1, 4, wenn nun bei der Bildung des Dibromanilins, die diese Stellung veranlassende Abstossung der Bromatome überwiegt, so muss das Dibromanilin die in der mit I bezeichneten Formel ausgedrückte Stellung besitzen; überwiegt dagegen die Anziehung der Amidgruppe, so muss auch das zweite Bromatom sich ihr benachbart stellen, d. h. das Dibromanilin erhält die Formel II.

I



II



Im ersten Falle wäre das Dibromanilin das Amidoderivat des bekannten festen Dibrombenzols, im zweiten Falle würde sich das Dibromanilin von einem andern Dibrombenzol ableiten; ich musste daher die NH_2 Gruppe im Dibromanilin durch Wasserstoff ersetzen und das so entstehende Dibrombenzol untersuchen. Diese Frage schien nun schon im Voraus ent-

schieden zu sein. Man nahm nämlich bisher an, dass das durch Nitrirung des festen (1, 4) Dibrombenzols und Reduction der Nitrogruppe zu NH_2 entstehende Dibromanilin mit dem gewöhnlichen Dibromanilin identisch sei; Kekulé sagt z. B. in seinem Lehrbuch bei der Beschreibung des gewöhnlichen Dibromanilins (II. S. 635): »Riche und Bérard erhielten dieselbe Substanz, indem sie Mononitrobibrombenzol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium behandelten.«

Hienach wäre die Regel von der Anziehung der Amidgruppe mit Brom, für bereits bromhaltige Amine wenigstens, umgestossen; denn das feste Dibrombenzol kann, wegen seiner symetrischen Constitution (1, 4) nur ein einziges Amidoderivat liefern (Formel I), in welchem also das eine Bromatom dieser NH_2 Gruppe nicht benachbart steht. Allein ich war von der Richtigkeit meiner Regel so überzeugt, dass ich mich eher entschliessen konnte, die vorliegenden Versuche für irrthümlich zu halten. Meine Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt, ich fand nämlich, dass sich das Dibromanilin aus Anilin nicht vom festen, sondern von einem flüssigen Dibrombenzol ableitet, und dass dasselbe daher verschieden von dem von Riche und Bérard erhaltenen ist. (Uebrigens heben Riche und Bérard*) selbst die Identität beider Verbindungen keineswegs mit grosser Bestimmtheit hervor; sie geben über die Eigenschaften ihres Dibromanilins nichts an und sagen nur, dass sie im Wesentlichen mit dem des gewöhnlichen Dibromanilins übereinstimmen).

*) Compt. rend. 59. S. 142.

I.

Flüssiges Dibrombenzol aus Dibromanilin.

Darstellung des Dibromanilins.

Das zu den Versuchen verwandte Dibromanilin wurde auf die bekannte Art durch Bromirung von Acetanilid und Eliminirung der Acetylgruppe durch Kali erhalten.

Bei der Darstellung des Acetanilids fand ich die in den Lehrbüchern vorgeschriebene, nicht ohne Verlust ausführbare Destillation des Productes durchaus überflüssig.

Um dasselbe zu gewinnen, wurden gleiche Gewichtsmengen Anilin und Eisessig während etwa 6 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, und das Product, welches beim Erkalten meist von selbst, sicher beim Hineinwerfen eines Crystalls von Acetanilid erstarrt, sogleich aus siedendem Wasser umcrystallisirt.

Das Acetanilid wurde (in Portionen von 10 Grammen) mit 4 Atomgewichten Brom behandelt, mit der Vorsicht das Brom in kleinen Quantitäten und möglichst langsam zuzusetzen, da bei Zusatz von grösseren Mengen Brom leicht Verharzung eintritt.

Die Harzbildung kann jedoch gänzlich vermieden werden, wenn man jede Erwärmung der Flüssigkeit durch sehr langsames Eintragen des Brom und fortwährendem Schütteln verhindert. Das so erhaltene Dibromacetanilid wurde durch längeres Kochen mit alcoholischem Kali in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler zersetzt, und so sogleich schön crystallisirtes, etwas gelbgefärbtes Dibromanilin erhalten.

Ueberführung des Dibromanilin in Dibrombenzol.

Ich sättigte starken Alcohol (94%) nahezu mit salpetriger Säure, (durch Behandlung von Arseniger-Säure mit Salpeter-Säure von 1,5 spec. Gewicht gewonnen.) Um nun aus dem Dibromanilin die NH_2 Gruppe zu entfernen, wurde dasselbe in den Salpeterigsäureäther enthaltenden Alcohol langsam eingetragen.

Schon in der Kälte beginnt die Reaction, beim Erwärmen nimmt sie zu und es entwickeln sich Ströme von Stickstoff und Aldehyd, die so stürmisch auftreten, dass es nothwendig ist, die Reaction in geräumigen Kolben vor sich gehen zu lassen, um so ein Ueberschäumen zu verhindern.

Nach Beendigung der Reaction ist die Flüssigkeit tief braunroth gefärbt und scheidet auf Zusatz von Wasser ein dunkles Oel ab, das sich sogleich durch den Geruch als ein gebromtes Benzol zu erkennen gab. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, und sodann mit Wasserdämpfen destillirt, um es von dem gleichzeitig sich bildenden Harz zu trennen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

So behandelt bildet dasselbe eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von dem angenehmen Geruch der gebromten Benzole. Es siedet (uncorr) bei ca. 215°C und erstarrt in der Kälte nicht, selbst nicht in einer Mischung von Chlorcalcium und Schnee, welche eine Temperatur von — 28° C hatte. Nachdem es längere Zeit in dieser Kältemischung stand, wurde es darin mit einem scharfen Glasstabe berührt, und mit diesem an den Wänden des Gefässes innerhalb der Flüssigkeit gekratzt; allein auch unter diesen Umständen blieb bei der niedrigen Temperatur das Oel vollständig klar und dünnflüssig.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dibrombenzols.

Die Brombestimmung wurde nach der Methode von Carius (durch Erhitzen der Substanz mit Silbernitrat und Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. auf ca. 250° im zugeschmolzenen Rohre) ausgeführt. Zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes wurde das Oel mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,1750 gr. Subst. gaben 0,2709 gr. AgBr. u. 0,0044 gr. Ag. 0,2491 gr. Subst. gaben 0,2739 gr. CO_2 u. 0,0508 gr. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
Br_2	160	67,80	67,71
C_6	72	30,50	29,99
H_4	4	1,70	2,24
	236	100,00	

Die Verbindung ist demnach flüssiges Dibrombenzol.

Bei der Destillation dieses Körpers beobachtete ich, dass in der Abflussröhre des Destillationskölbchens sich beim Schluss der Operation, als die letzten Tropfen übergingen, schöne, nadelförmige Crystalle ansetzten. Sorgfältig gesammelt, obwohl ihre Menge nur einige Milligramme betrug, zeigten sie einen Schmelzpunkt von ca. 115° C.

Ich vermuthete nun, dass dieselben eine neue Modification des Tribrombenzols darstellten, die dadurch entstanden sein konnte, dass das zur Darstellung von Dibrombenzol verwandte Dibromanilin mit einer Spur Tribromanilin verunreinigt war. Diese Vermuthung wurde später bestätigt durch die directen Versuche, die ich zu diesem Zwecke angestellt habe. (s. S. 28).

An der Verschiedenheit des von mir erhaltenen flüssigen Dibrombenzols von dem bekannten, prachtvoll crystallisirten,

bei + 89° schmelzenden 1,4 Dibrombenzol kann nach dem Gesagten nicht gezweifelt werden, und es ist hierdurch die Verschiedenheit des von Riche nnd Bérard aus festem Dibrombenzol erhaltenen Dibromanilins von dem gewöhnlichen Dibromanilin bewiesen. Von den oben aufgestellten Formeln ist somit die meiner Regel widersprechende Formel I widerlegt, sollte nun, wie es mir äusserst wahrscheinlich ist, die Formel II wirklich die Constitution des Dibromanilins ausdrücken, so muss die Stellung der Bromatome in meinem flüssigen Dibrombenzol die des Isoxylols 1, 3 sein. Leider ist es mir nicht gelungen, diese Ansicht experimentell zu beweisen. Ich habe nämlich versucht, das flüssige Dibrombenzol, wie früher das feste, zu methyliren; allein ich fand bei demselben die schon mehrfach, und zwar bei 1, 3 Verbindungen beobachtete Eigenschaft der Fittig'schen Methode der Methylirung nicht zugänglich. V. Meyer *) hat früher, um die Stellung der Bromatome in dem crystallisirten Dibrombenzol zu bestimmen, die Methode von Fittig (Vertretung der Plätze des Broms durch Methylgruppen) zur Ueberführung des Dibrombenzols in das entsprechende Xylol mit gutem Erfolg angewandt. (Es war dies das erste Beispiel einer gleichzeitigen Einführung zweier Methylgruppen in das Benzol).

Es wurden zu meinem Versuch genau alle Vorschriften der Fittig'schen Methode beobachtet, um die folgende Gleichung zu realisiren:

$$C_6H_4Br_2 + {}_2JCH_3 + {}^4Na =$$
$${}_2NaJ + {}_2NaBr + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

*) Annal. d. Ch. Bd. 156.

In einem Kolben, welcher über Chlorcalcium getrockneten Aether enthielt und mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler verbunden war, brachte ich 12,5 grm. Natrium in ganz feinen metallglänzenden Scheiben und liess diese Mischung ca. 15 Stunden in der Kälte stehen, bis die durch niemals ganz auszuschliessende Feuchtigkeit eingeleitete Wasserstoffentwicklung beendigt war. Hierauf wurden in diesen Kolben 16,5 Grm. flüssiges gut getrocknetes Dibrombenzol und 32,6 Gramm Jodmethyl gebracht. Dann wurde das Gemisch in der Kälte mehrere Tage sich selbst überlassen.

Im Verlauf dieser Zeit schied sich zwar eine nicht unbedeutende Salzmenge ab, allein nach den angestellten Versuchen zeigte sich doch, dass dieselbe fast nur dem sich zersetzenden Jodmethyl entstammte, und nicht die gewünschte Reaction eingetreten war. Die Mischung wurde nun im Wasserbade längere Zeit gekocht, allein das flüssige Dibrombenzol verhielt sich vollständig indifferent.

Ich liess es nun noch einige Tage stehen, und filtrirte dann die ätherische Flüssigkeit ab. Hierauf wurde der Aether im Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende Oel öfters mit Wasser gewaschen, abpipettirt und über Chlorcalcium getrocknet. Um zu sehen, ob sich ein Kohlenwasserstoff der Benzolreihe gebildet habe oder nicht, wurde das getrocknete Oel mit eingesenktem Thermometer destillirt; das Dibrombenzol hatte durch die Einwirkung des Natrium eine geringe Veränderung erlitten, es hatte einen unangenehmen Geruch angenommen und siedete weniger constant.

Der grösste Theil des Oeles ging zwar bis zu 215°C über, allein zuletzt stieg das Thermometer rasch über 250°C; und dieses letztere Destillationsproduct war ein sehr übel-

riechendes bräunliches Oel. Da dasselbe nur in sehr geringer Menge auftrat, so stand ich von einer Untersuchung desselben ab.

Schon die ersten bei dieser Destillation übergehenden Tropfen sanken in Wasser gebracht, sofort unter, es hatte sich also keine Spur eines Kohlenwasserstoffs der Benzolreihe gebildet. Nun gewann ich das Oel wieder, um auch noch die Wurtz'sche Methode (Vertretung des H durch die Carboxylgruppe CO_2H [oder $CO_2C_2H_5$]) daran zu versuchen, und so zu einer in der Benzolreihe um $_2C$ Atome höher stehenden Dicarbonsäure (Isophtalsäure oder Phtalsäure) zu gelangen.

Ich hielt hiebei genau die von Wurtz angegebenen Vorschriften inne. Es wurden zu 500 Grm. Quecksilber, welche sich in einem eisernen Tiegel befanden, 5 Grm. metallisches Natrium in Scheiben allmählig eingetragen, nach beendigter Reaction das erhaltene 1% Natriumamalgam mit 10 Grm. des flüssigen (wiedergewonnenen) Dibrombenzols und 10 Grm. Chlorkohlensäureäther in einem Kolben zusammengebracht, dieser Kolben wurde mit einem aufsteigenden Kühler versehen, und in einem Oelbade auf 110°C erwärmt und bei dieser Temperatur ca. 12 Stunden erhalten, allein auch dieser Versuch blieb ohne Erfolg, denn es liess sich aus dem Reactionsproduct keine nennenswerthe Menge einer organischen Säure, wohl aber eine beträchtliche Menge Kohlensäureäther isoliren.

Ich will indessen auf diesen Versuch keinen grossen Werth legen, da ihm dadurch die Sicherheit abgeht, dass das flüssige Dibrombenzol schon die Bearbeitung nach der Fittig'schen Methode erlitten hatte.

So ist es mir also leider nicht gelungen, durch directe

Versuche die Ansicht zu bestätigen, dass die Stellung der Bromatome in diesem flüssigen Dibrombenzol die des Isoxylols 1, 3 sei, allein Thatsache ist indessen, dass dasselbe verschieden vom festem Dibrombenzol ist und dass demnach wirklich wie es die V. Meyer'sche Regel im Voraus erkennen liess, das gewöhnliche Dibromanilin von dem von Riche und Bérard aus festem Dibrombenzol erhaltenen durchaus verschieden sein muss.

Schon wiederholt hat man beobachtet, dass die Fittig'sche Methylirungsmethode, gerade bei den Verbindungen der 1, 3 Reihe nicht anwendbar ist, um ein Beispiel anzuführen, so ist von E. Ador und V. Meyer*) das Wroblewsky'sche 1, 3 Bromtoluol nach der Fittig'schen Methode in trockenem Aether mit Jodmethyl und Natrium behandelt worden, die gewünschte Reaction trat indessen nicht ein, das Jodmethyl wurde hiebei allmälig zersetzt, und das 1, 3 Bromtoluol blieb unverändert.

Es verhielt sich wie das Monobrommesitylen, welches nach Fittig's eigenen Versuchen in keiner Weise die Ersetzung des Broms durch Methylgruppen auf dem gewöhnlichen Wege zuliess.

Auch beim 1, 3 Brombenzoësäuremethyläther gelang es den genannten Forschern nicht, das Brom durch Methyl zu ersetzen.

Ebenso gelingt die Methylirung bei dem 1, 3 Brombenzolnitril nicht, wie Engler**) kürzlich nachgewiesen hat. Wenn es nun somit mir auch nicht vergönnt war, mit Be-

*) Annalen der Chem. Bd. 159.

**) Ber. der ch. Ges. IV. S. 708.

stimmtheit nachzuweisen, dass das zweite in das Monobromanilin eintretende Bromatom sich, ebenso wie das schon darin befindliche, zunächst der NH_2 Gruppe anlagern werde, so ist doch die bisher herrschende Ansicht widerlegt, nach welcher hier eine Abstossung des eintretenden Bromatoms stattfinde. Während also bei dem gewöhnlichen Dibrombenzol eine Abstossung der Bromatome stattfindet, welche den eintretenden Bromatomen die Stellung 1, 4 anweist, ist beim Dibromanilin diese Abstossung durch die von V. Meyer entdeckte Anziehung der NH_2 Gruppe aufgehoben.

II.

Tribrombenzol aus Tribromanilin.

Es ist oben bei der Beschreibung des flüssigen Dibrombenzols ein Körper erwähnt worden, welcher in schönen Nadeln crystallisirt und bei ca. 115° C schmilzt.

Ich fand denselben in geringer Menge beim Rectificiren des Dibrombenzols in der Röhre des Destillationskölbchen und musste ihn daher seiner Entstehungsweise nach für eine neue Modification des Tribrombenzols halten, welche ihre Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Dibromanilins mit Spuren von Tribromanilin verdanken konnte.

Ich stellte mir nun, um die Frage seiner Entstehung direct durch den Versuch zu entscheiden, Tribromanilin dar.

Es wurden ca. 10 Grm. reines Anilin mit der zur Auflösung nöthigen Menge Salzsäure versetzt, und die berechnete Menge Brom in Form von Bromwasser hinzugefügt.

Das Bromwasser wurde vorsichtig in kleinen Portionen, um jede Erwärmung zu vermeiden, zu dem in einem Kolben befindlichen salzsauren Anilin gegossen, das so gewonnene unreine Tribromanilin wurde gut ausgewaschen und getrocknet. Durch Kochen mit verdünnter Alkalilösung in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler das überschüssige Brom entfernt, und um aus dem Tribromanilin die NH_2 Gruppe zu entfernen, dasselbe in kleinen Portionen in Alkohol, der mit salpetriger Säure nahezu gesättigt war, eingetragen.

Schon in der Kälte macht sich die Reaction bemerkbar,

erwärmt man die Flüssigkeit, so entwickeln sich Ströme von Stickstoff und Aldehyd und es scheiden sich beim Erkalten reichlich braune glänzende Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt und aus dem Filtrat das gelöst gebliebene durch Fällen mit Wasser oder durch weiteres Eindampfen gewonnen. Nach vergeblichen Versuchen durch wiederholtes Umcrystallisiren aus Alkohol den braunen Farbstoff zu entfernen, wurde der Körper abgepresst, gepulvert und destillirt. Die Destillation wurde in einem Destillationskölbchen vorgenommen, welches nur eine ganz kurze Abflussröhre hatte. Dieser Körper besitzt nämlich die Eigenschaft, bei der geringsten Temperaturabnahme stearinartig in geschmolzenen festen Massen zu erscheinen, und so leicht eine Verstopfung der Kühlröhre herbeizuführen. Durch Umcrystallisiren des Destillats aus grösseren Mengen siedenden Alkohols erhält man die Substanz leicht in feinen, blendend weissen, seidenglänzenden Nadeln. Das Aussehen dieses Körpers stimmte mit dem der vorerwähnten Substanz, (die sich bei der Fractionirung des flüssigen Dibrombenzols als Nebenproduct in der Abflussröhre des Destillationsapparats abgeschieden hatte) so überein, dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden konnte.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag (sowohl bei den aus Alkohol wiederholt umcrystallisirten, als auch bei dem durch Sublimation im Wasserbade gereinigten Producte) bei 118,5° C.

Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol.

Da der Habitus und der Schmelzpunkt des Tribromanilin (117° C) dem des Tribrombenzols sehr nahe liegt, so wurde, um sicher zu sein, dass hier keine Täuschung stattfinde, indem

etwa diese Substanz unverändertes Tribromanilin sei oder wenigstens solches beigemengt enthalte, die Stickstoffprobe mit Kalium ausgeführt und daneben derselbe Versuch mit der gleichen Quantität Tribromanilin angestellt. Während bei dem Tribromanilin ein massenhafter Niederschlag von Berlinerblau erhalten wurde, blieb bei dem neuen Körper die Flüssigkeit auch noch mehrere Stunden vollständig klar, der Körper war demnach völlig frei von Stickstoff.

0,1078 gr. Substanz gaben nach Carius Methode oxydirt 0,1660 gr. AgBr. und 0,0150 gr. Ag.

	Berechnet:		Gefunden:
C_6	72	22,86	—
H_3	3	0,95	—
Br_3	240	76,19	75,83
	315	100,00	

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung des Tribrombenzols.

Dasselbe sublimirt schon im Wasserbade langsam in weissen breiten Nadeln, welche der sublimirten Benzoësäure ähnlich sind.

Das bis jetzt bekannte Tribrombenzol, das von Mitscherlich*) Riche und Bérard**), Kekulé***), Mayer†*) untersucht ist, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Aether lösen und bei 44°C schmelzen. Demnach ist der von mir erhaltene Körper durchaus ver-

*) Ann. Chem. Pharm. XVI. 173.

**) Riche und Bérard, Ann. Chem. CXXXIII. 53.

***) Kekulé ibid. CXXXVII. 172.

†*) Mayer ibid. CXXXVII. 224.

schieden von diesem Tribrombenzol. V. Meyer *) hat das feste Dibrombenzol (das bei 89° C schmilzt) durch Methylirung in das entsprechende Xylol und dieses durch Oxydation in Terephtalsäure (1, 4) übergeführt; da nun durch weitere Bromirung dieses festen Dibrombenzols das bisher bekannte bei 44°C schmelzende Tribrombenzol entsteht, so kommt diesem naturgemäss die Formel 1, 2, 4 (das ist die des Pseudocumols) zu, während für die Stellung der Bromatome in dem neuen Tribrombenzol nur noch die Wahl zwischen den Formeln 1, 2, 3 und 1, 3, 5 bleibt.

Entweder entspricht somit der von mir erhaltene Körper dem Mesitylen, (das Baeyer **) zuerst als symetrisches Trimethylbenzol betrachten lehrte, in welchem die Methylgruppen die Stellung 1, 3 und 5 zu einander haben) oder es leitet sich von dem bisher noch unbekannten 1, 2, 3 Trimethylbenzol ab.

*) Meyer, Ann. Chem. und Pharm. 156. S. 281.

**) Ann. Supp. V. 79.

III.

Die drei Modificationen des Dibrombenzols.

Von den 3 nach Kekulé's Theorie existenzfähigen Modificationen des Dibrombenzols war bis zum Jahr 1869 nur die Eine, das feste, bei 89°C schmelzende Dibrombenzol bekannt und untersucht. Zwar liegt eine Notiz von Griess*) über ein isomeres öliges Dibrombenzol vor, welches dieser Chemiker durch Erhitzen von β Diazobrombenzolprebromid (nach Hofmann'scher Nomenclatur) mit Soda erhielt. Allein derselbe gibt über Eigenschaften oder Derivate dieser Substanz nichts an, so dass dieselbe bei der folgenden Mittheilung nicht mit in Betracht gezogen werden kann.

Nun fand Riese**) im Jahr 1869, dass bei der Darstellung des festen Dibrombenzols durch Einwirkung von Brom auf Benzol neben dem festen sich auch noch ein isomeres Dibrombenzol bildet, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig war. Dasselbe erstarrt in der Kälte, schmilzt bei $-1°$C und siedet bei ca. 215°.

Beim Eintragen desselben in rauchende Salpetersäure wurde es unter spontaner Erwärmung gelöst und ein in Nadeln crystallisirendes Mononitroderivat gebildet, welches bei 58°C schmilzt. Ich habe nun schon oben ebenfalls ein flüssiges Dibrombenzol erwähnt, welches ich durch Behandlung von Dibromanilin mit Salpetrigsäureäther erhalten hatte, und das

*) Jahresbericht 1867. S. 609.

**) Berichte der chem. Ges. II. S. 61. Riese, Dissert. 1869. Zürich.

sich von dem Riese'schen Dibrombenzol in einigen Punkten unterschied, jedoch wieder in manchen Punkten demselben ähnlich war. Durch diese Umstände war es nun nicht möglich, sofort zu entscheiden, ob es sich um Identität oder Isomerie zwischen der Riese'schen und meiner Verbindung handle. Der Siedepunkt meines Dibrombenzols liegt ebenfalls bei ca. 215°C und dasselbe liefert durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure auch ein in Nadeln crystallisirendes Nitroprodukt. (Siehe weiter unten).

Dagegen zeigte dasselbe merkbaren Unterschied in seinem Verhalten bei Temperaturerniedrigung.

Es konnte nämlich in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Schnee, welche — 28°C zeigte, nicht zum Erstarren gebracht werden.

Eine weitere Verschiedenheit von dem Riese'schen Dibrombenzol war die, dass es sich weder in kalter rauchender Salpetersäure löste, noch die mindeste Erwärmung mit derselben hervorbringt.

Erst beim Erhitzen mit einer grössern Menge Salpetersäure wurde ein Nitroderivat erhalten, welches den constanten Schmelzpunkt 60—61°C zeigte.

Trotzdem hier Unterschiede vorliegen, so waren dieselben doch nicht so bedeutend, um nicht möglicher Weise von Verunreinigungen oder Differenzen der Thermometer herrühren zu können. Dadurch sah ich mich veranlasst, sowohl meine Verbindung zu nitriren, als auch Riese's Versuche zu wiederholen, um dessen flüssiges Dibrombenzol direct mit dem meinigen vergleichen zu können. Genau nach Riese's Angaben verfahrend, habe ich dieselben in jeder Hinsicht bestättigt gefunden, und so kann an der Verschiedenheit meines

Dibrombenzols von jenem nicht mehr gezweifelt werden. Somit sind denn jetzt auch alle drei theoretisch möglichen Modificationen des Dibrombenzols dargestellt und untersucht.

Nitrirung des flüssigen Dibrombenzols aus Dibromanilin.

Rauchende Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht wirkt in der Kälte auf das von mir entdeckte Dibrombenzol absolut nicht ein. Beim Kochen wird das Letztere jedoch gelöst und die Lösung scheidet beim Erkalten prächtige zolllange Nadeln ab, die sich auf Wasserzusatz noch vermehrten. Das Nitroprodukt wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus siedendem Alkohol umcrystallisirt. Dasselbe bildete schwach gelb gefärbte schöne Nadeln, oder unregelmässige Prismen, die bei dreimaligem Umcrystallisiren aus Alkohol unveränderlich bei 60°—61°C schmolzen. Die Analyse ergab:

I. 0,1507 gr. Subst. gaben 0,1644 gr. AgBr. u. 0,0215 gr. Ag.
II. 0,2922 gr. Subst. gaben 0,3799 gr. AgBr. u. 0,0049 gr. Ag.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_6	72	25,62	—	—
H_3	3	1,07	—	—
NO_2	46	16,37	—	—
Br_2	160	56,94	56,97	56,54
	281	100,00		

Ich kann hienach mein Dibrombenzol durch folgende Eigenschaften charakterisiren.

Dasselbe bildet ein wasserhelles Oel von dem bekannten Geruche der gebromten Benzole, das bei — 28°C noch voll-

kommen dünnflüssig ist, bei ca. 215°C siedet und mit rauchender Salpetersäure von der es in der Kälte nicht angegriffen wird, beim Kochen ein in schönen Nadeln crystallisirendes Nitroprodukt liefert; das Letztere schmilzt bei 60°—61° C. Zur Vergleichung wurde nun die Riese'sche isomere Verbindung dargestellt, und zwar auf folgende Weise: 25 Gr. reines Benzol wurden mit 150 Gr. Brom in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler ca. 6 Stunden lang gekocht, nach Verlauf dieser Zeit war die Masse beim Erkalten grössten Theils erstarrt. Das so erhaltene Produkt wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Natronlauge erwärmt und mit der Bunsen'schen Pumpe filtrirt. Auf dem Filter blieb eine grosse Menge festes Dibrombenzol und mit der Natronlauge ging ein schweres Oel durch's Filter, welches öfters mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Das Verhalten dieses Oels stimmte vollkommen mit den von Riese angegebenen Eigenschaften überein.

Bei der Destillation desselben war kein constanter Siedepunkt zu beobachten und es entwickeln sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure, welche von Bromadditionsprodukten des Benzols herrühren mussten. Um diese zu zerstören, wurde das Oel mit concentrirter alkoholischer Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler einige Zeit gekocht, hierauf abermals mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Bei der Destillation ging dasselbe nunmehr ohne Zersetzung und ohne die geringste Bromwasserstoffentwicklung über und konnte durch Fractioniren leicht in seine Bestandtheile zerlegt werden.

Zuerst destillirte Monobrombenzol in reichlicher Menge über. In kurzer Zeit stieg das Thermometer über 200° und

nun wurde das zwischen 200—230° siedende Produkt für sich aufgefangen.

Daraus konnte durch wiederholtes Fractioniren ein von 210—216° siedendes Produkt abgeschieden werden, welches das Riese'sche Bibrombenzol in schon nahezu reinem Zustand darstellt, demselben ist indessen noch etwas gelöstes festes Dibrombenzol beigemengt.

Als dasselbe in eine Kältemischung gebracht wurde, erstarrte es sofort vollständig, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen, schmolz es wieder sofort bis auf geringe Mengen von festem Dibrombenzol. Dieses wurde durch Filtriren, durch Asbest mittelst der Bunsen'schen Pumpe, entfernt. Abermals in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, schmolz dasselbe grösstentheils wieder bei gewöhnlicher Temperatur und wurde wiederum mittelst des Asbestfilter von der festbleibenden kleinen Menge des crystallisirten Dibrombenzol getrennt. Durch öftere Wiederholung dieser Trennungs-Methode wurde das flüssige Produkt so rein als möglich und namentlich möglichst frei von dem festen Dibrombenzol erhalten.

Ich habe nun die so erhaltene flüssige Verbindung mit den von mir durch Eliminirung der NH_2 Gruppe aus dem Dibromanilin erhaltenen Dibrombenzol direct verglichen. Während das Riese'sche leicht in einer Kältemischung erstarrte und bei gewöhnlicher Temperatur wieder rasch und vollständig schmolz, war die neue Verbindung wie schon oben erwähnt, unter keinen Umständen zum Erstarren zu bringen.

Genau nach den Angaben Riese's löste sich dieses in rauchender Salpetersäure sofort leicht unter bedeutender Erwärmung, während meine Verbindung erst von einer grössern

Menge rauchender Salpetersäure beim Kochen angegriffen wurde.

Uebergehend auf die Vergleichung der beiden Nitroprodukte fand ich die Angaben Riese's vollkommen bestätigt.

Auf Zusatz von Wasser fiel aus der salpetersauren Lösung ein Oel, das langsam erstarrte, dem jedoch ein nicht erstarrendes Oel beigemengt blieb. Von diesem wurde es durch Filtriren, Abpressen und wiederholtes Umcrystallisiren aus Alkohol getrennt. Mein Nitroprodukt erstarrte jedoch sofort vollkommen.

In Bezug auf den Schmelzpunkt des Riese'schen Nitrodibrombenzols fand ich die Angaben dieses Chemikers genau bestätigt. Dasselbe schmolz bei wiederholtem Umcrystallisiren aus Alkohol constant bei 58°C, während meine Verbindung, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, ebenso constant den Schmelzpunkt 60—61°C zeigte.

Trotz des geringen Unterschieds von 2—3°C sind daher nach diesem, mit der äussersten Sorgfalt angestellten Vergleiche die Schmelzpunkte der beiden Nitroprodukte neben den übrigen Verschiedenheiten, als entscheidender Beweis für die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole anzuführen.

Was die Constitution der 3 isomeren Dibrombenzole betrifft, so ist dieselbe mit Sicherheit nur für das feste Dibrombenzol bekannt, da dasselbe bekanntlich bei der Methylirung nach der Fittig'schen Methode 1, 4 Xylol gibt, welches bei der Oxydation reine Terephtalsäure liefert *)

In Bezug auf mein flüssiges Dibrombenzol haben, wie

*) V. Meyer, Ann. Ch. Ph. 156. S. 281.

ich glaube die sub. I mitgetheilten Thatsachen die Stellung 1, 3 sehr wahrscheinlich gemacht; obwohl es mir, wie schon bemerkt, nicht gelungen ist, dieselbe mit Sicherheit nachzuweisen. Hiernach ergibt sich mit demselben Grade von Wahrscheinlichkeit für das Riese'sche Dibrombenzol die Stellung 1, 2.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Eigenschaften der 3 Dibrombenzole zusammen:

Dibrombenzol.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Verhalten gegen Salpetersäure.	Mononitroderivat.
von Couper (1, 4).	+ 89° C.	219° C.	Löst sich beim Erwärmen.	Blättchen oder glatte Nadeln, die bei 84° schmelzen.
von Riese (wahrscheinlich 1, 2).	— 1° C.	ca. 213—215° corrigirt.	Löst sich ohne Wärmezufuhr unter spontaner Erwärmung.	Feine Nadeln, die bei 58° schmelzen.
von mir (wahrscheinlich 1, 3).	Noch bei — 28° C flüssig.	ca. 215° uncorrigirt.	Löst sich beim Erwärmen.	Nadeln, die bei 60—61° C schmelzen.

IV.

Ueber isomere Dibromaniline.

Im ersten Abschnitt habe ich aus der von V. Meyer*) aufgestellten Regel über die Substitution der aromatischen Amine abgeleitet, dass die Angabe, das von Riche und Bérard durch Nitriren vom festen Dibrombenzol (und Reduction der so erhaltenen Nitrodibrombenzol zu Amidodibrombenzol) dargestellte Dibromanilin sei identisch mit dem durch Bromiren von Acetanilid erhaltenen, falsch sein müsse, wenn anders nicht jene Regel für diesen Fall ungiltig sei.

Obwohl ich nun diese Ansicht bereits durch Ueberführung des Dibromanilins in ein von dem festen durchaus verschiedenes Dibrombenzol bestätigt hatte, so habe ich dennoch, um jene Behauptung zu rechtfertigen und auch für diesen Fall die Anwendbarkeit dieser Regel ausser Zweifel zu setzen, das Dibromanilin von Riche und Bérard (über dessen Eigenschaften dieselben nichts näheres angeben, als dass dieselben im Allgemeinen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilin übereinstimmen) dargestellt, durch Vergleichung desselben mit dem aus Acetanilid erhaltenen, die vorher gesagte Verschiedenheit beider direct bewiesen.

Reines, durch direktes Bromiren von Benzol, erhaltenes crystallisirtes Dibrombenzol wurde durch Eintragen in heisse, rauchende Salpetersäure nitrirt, das Nitroprodukt mit Wasser gefällt, auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet.

*) Ann. der Chem. Bd. 156. S. 265.

Das Nitroprodukt wurde nun mit Zinn- und Salzsäure reducirt.

Ich habe mich dieses Reduktionsmittels zur Ueberführung des Nitrodibrombenzols in Dibromanilin, anstatt des von Riche und Bérard angewandten Schwefelammoniums bedient, da die Reinigung der Substanz durch Beimischung schwefelhaltiger, organischer Verbindungen bei Anwendung von Schwefelammonium erschwert wird.

Die so erhaltene Base wurde aus dem Salz durch Kalk frei gemacht und mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt. Zu weiterer Reinigung wurde sie entweder sogleich oder nachdem sie durch Umcrystallisiren des Nitrats und dies aus Wasser gereinigt war, in Alkohol gelöst und durch wiederholtes Umcrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt. Die freie Base, auf diese Art gereinigt, bildet zarte, seidenglänzende, zu Warzen vereinigte Prismen.

Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist so gering, dass bei ihrer Darstellung aus Nitrodibrombenzol mit Zinn- und Salzsäure sich zuweilen ein beträchtlicher Theil der Base im freien Zustande aus der stark salzsauren Lösung als crystallinisch erstarrendes Oel abscheidet.

Das salpetersaure Salz, durch sehr lang anhaltendes Digeriren der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und crystallisirt aus warmem Wasser in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen. Dasselbe ist so zersetzbar, dass man nicht im Stande ist, die einmal ausgeschiedenen Crystalle wieder völlig in Wasser zu lösen, vielmehr zerfällt hierbei stets, selbst bei Anwendung von nur schwach erwärmtem Wasser, ein Theil desselben in die freie Base und Salpetersäure. Die Base selbst löst sich

nicht im Wasser, ausnehmend leicht dagegen in Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 51—52°C und zwar blieb derselbe bei oftmals wiederholtem Umcrystallisiren aus Alkohol und bei Präparaten verschiedener Darstellungen constant bei dieser Temperatur. (Der Schmelzpunkt des Dibromanilins aus Acetanilid liegt bekanntlich bei 79,5°C.)

Die Base aus Dibrombenzol scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung meist als Oel ab, welches grosse Neigung zur Ueberschmelzung besitzt und zuweilen noch nach mehreren Stunden flüssig blieb; ist es aber einmal erstarrt und aus kaltem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels umcrystallisirt, so zeigt es dann immer wieder den Schmelzpunkt 51—52°C.

Das gewöhnliche Dibromanilin (aus Acetanilid) scheidet sich dagegen, selbst noch ziemlich unrein, aus der heissen alkoholischen Lösung sogleich in Crystallen ab. Der Geruch des neuen Dibromanilins ist höchst widerwärtig, ähnlich dem des Naphtylamin.

Von der Reinheit des Präparats habe ich mich sowohl durch den constanten Schmelzpunkt (51—52°C) als auch die folgende Brombestimmung überzeugt.

0,1466 Gr. Subst. gaben nach Carius Methode oxydirt 0,2060 gr. AgBr. und 0,076 gr. Ag.

	Berechnet:		Gefunden:
C_6	72	28,69	—
H_5	5	1,99	—
N	14	5,58	—
Br_2	160	63,74	63,57
	251	100,00	

Die Verschiedenheit des Dibromanilins aus festem Dibrombenzol von dem aus Acetanilid erhaltenen, ist durch diese Versuche direct bewiesen und ich glaube die Thatsache, dass es gelang, die an und für sich keineswegs unwahrscheinliche und von Niemand bezweifelte Identität der beiden Dibromaniline im Voraus als irrthümlich zu erkennen, als eine nicht unwichtige Bestätigung der V. Meyer'schen Regel betrachten zu dürfen.

V.

Ueber α Nitranilin.

Da mich die Untersuchung des Dibromanilins zu der Entdeckung eines neuen Dibrombenzols geführt hatte, so hoffte ich in analoger Weise aus Dinitranilin ein isomeres Dinitrobenzol erhalten zu können, dessen Darstellung bisher stets vergeblich versucht worden ist. Durch Eliminirung der NH_2 Gruppe aus dem gewöhnlichen Dinitranilin war ein Erfolg in dieser Richtung nicht mehr zu erwarten, da Rudnew*) gezeigt hat, dass dasselbe bei der Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol das gewöhnliche Dinitrobenzol liefert.

Ein günstigeres Resultat war indessen zu erwarten, wenn es gelang, das dem gewöhnlichen β Nitranilin isomere α Nitranilin (aus Dinitrobenzol) weiter zu nitriren, und aus dem so zu erhaltenden Dinitranilin die NH_2 Gruppe mittelst Salpetrigäther zu eliminiren.

Aus diesem Grunde habe ich viele Versuche zur Einführung einer zweiten Nitrogruppe in das α Nitranilin angestellt. Im Folgendem erlaube ich mir kurz über dieselben zu berichten:

Das angewandte α Nitranilin wurde nach dem Verfahren von Kekulé dargestellt, indem man in die erwärmte und mit Staniolstreifen versetzte alkoholische Lösung des Dinitrobenzols einen starken Strom Salzsäuregas einleitete. Nach erfolgter Lösung des Zinns wurde, mit Wasser verdünnt, das Zinn

*) Zeitschr. Chem. 1871. S. 202.

durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, vom Schwefelzinn abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und das α Nitranilin durch Ammoniak gefällt. Durch Umcrystallisiren aus heissem Wasser wurde die Base in zolllangen schönen goldgelben Nadeln erhalten.

Das Nitranilin löst sich leicht in rauchender Salpetersäure und Schnee, fällte aus der Lösung einen crystallinischen Niederschlag, der aber nur aus dem Nitrat der Base besteht. Erwärmen bewirkt kein günstigeres Resultat.

Auch aus einer Lösung der Base in ein Gemisch von 5 Theilen concentrirter Salpetersäure und 4 Theilen englischer Schwefelsäure gebracht, fällte Schnee nur das Salz, aus dessen Lösung in reinem Wasser Ammoniak das α Nitranilin unverändert fällt.

Ich erwärmte nun gelinde, und nun trat allerdings eine Reaction ein, aber nach Beendigung derselben schied sich durch Fällen mit Eis aus der erkalteten, nunmehr gelbroth gefärbten Flüssigkeit ein orangefarbenes zähes Harz ab. Versuche, aus diesem Harz durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol oder Aether, irgend welches crystallinisches Produkt zu gewinnen, blieb ohne jeden Erfolg.

Auf günstigere Resultate hoffend habe ich versucht, eine Acetylgruppe in das α Nitranilin einzuführen und erst darauf folgend die weitere Nitrirung (mit dem so erhaltenen Nitracetanilid) vorzunehmen, da so die leidige Harzbildung möglicherweise zu vermeiden war. Zu diesem Zweck wurden in einer Reibschale 12 Gr. α Nitranilin mit 8 Gr. Acetylchlorid zusammengerieben, es tritt augenblicklich eine heftige Reaction ein, und es resultirt eine sehr fest zusammenhängende Masse. Dieselbe wurde durch Umcrystallisiren aus grösseren Mengen siedendem Wasser ge-

reinigt, das Produkt wurde filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene α Nitroacetanilid crystallisirt in schönen goldgelben prachtvoll glänzenden Blättchen.

Der Schmelzpunkt desselben wurde constant (bei wiederholtem Umcrystallisiren) bei 141—143°C gefunden. (Der Schmelzpunkt des isomeren β Nitroacetanilid liegt nach Rudnew's*) Beobachtung bei 207°C.)

Es ist mir leider trotz vieler Versuche nicht gelungen, aus diesem Körper ein Nitroprodukt zu erhalten. Beim Eintragen der Verbindung in reine oder mit concentrirter Schwefelsäure gemischte Salpetersäure fand keine Einwirkung statt, während bei (selbst äusserst vorsichtigem) Erwärmen wie vorher nur das orangefarbene Harz erhalten wurde.

Ich versuchte darauf, um kein Mittel unerprobt zu lassen, die Verbindung nach der von Bolley entdeckten Methode in alkoholischer Lösung zu nitriren. 1 Grm. α Nitroacetanilid wurde in Alkohol gelöst und mit 1 Grm. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. versetzt, 6—8 Stunden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler gekocht, allein das Resultat dieses Versuches blieb (bei wiederholt abgeänderten Versuchsbedingungen) immer dasselbe, es bildete sich nämlich stets salpetersaures Nitranilin, während die Acetylgruppe eliminirt wurde. Hierbei trat ein unverkennbarer Geruch nach Essigäther auf, so dass ich glaube, die Reaction durch folgende Gleichung ausdrücken zu dürfen:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\H\\NC_2H_3O\end{cases} + HNO_3 + C_2H_5OH =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases}HNO_3 + C_2H_5.O.C_2H_3O.$$

*) Zeitschrift f. Chem. 1871. S. 202.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α Nitranilin mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht wurde ebenfalls nur salpetersaures Nitranilin erhalten.

VI.

Einwirkung des Salpetrigsäureäther auf einige Amide.

Durch Eintragen der aromatischen Amine in mit salpetriger Säure behandelten Alkohol, also eine alkoholische Lösung von Salpetrigsäureaether wird bekanntlich die NH_2 Gruppe direkt durch Wasserstoff ersetzt; dieser Vorgang entspricht beispielsweise beim Dibromanilin *) der folgenden Gleichung:

$$C_6 H_3 \begin{cases} Br_2 \\ NH_2 \end{cases} + NO, OC_2 H_5 =$$

$$N_2 + C_2 H_4 O + H_2 O + C_6 H_4 Br_2.$$

Die Leichtigkeit und Präcision, mit welcher diese Reaction sich vollzieht, liess mich hoffen, auf dieselbe einen einfachen Uebergang von den Säuren zu den Aldehyden basiren zu

*) Diese Reaction findet in glatter Weise nur bei den substituirten Anilinen statt.

Bei Anwendung von reinem Anilin bildet sich, selbst bei äusserst vorsichtigem Arbeiten in sehr verdünnter alkoholischer Lösung unter stürmischer Reaction ein dunkles Harz neben nur sehr geringen Mengen von Benzol.

können; indem man die Säuren zunächst in Amide überführt und die Amidgruppe der letzteren durch Wasserstoff ersetzt. Offenbar war eine analoge Einwirkung des Salpetrigsäureäthers auf die NH_2 Gruppe der Säureamide vorausgesetzt, bei der Einwirkung desselben auf Benzamid, die Bildung von Bittermandelöl nach folgender Gleichung zu erwarten:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + NO.OC_2H_5 = N_2 + C_2H_4O + C_6H_5.CO.H.$$

Diese Voraussetzung ist indessen durch den Versuch nicht bestätigt worden, die Reaction nimmt vielmehr einen ganz andern, nicht uninteressanten Verlauf, es tritt nämlich in diesem Falle eine Oxydation der Oxäthylgruppe zu Aldehyd nicht ein, sondern dieselbe tritt unverändert als OC_2H_5 an Stelle des NH_2 in das Molekül des Benzamid's ein.

a) Benzamid.

Zu einem Versuche in dieser Richtung wurde auf die gewöhnliche Weise reines Benzamid dargestellt. 30 Gr. Benzoylchlorid wurden mit ca. 60 Gr. kohlensaurem Ammoniak innig zusammengerieben, die so erhaltene Mischung mit heissem Wasser extrahirt und das Produkt durch Umcrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Von dem so erhaltenen gut getrockneten und abgepressten reinen Benzamid wurden ca. 5 Gr. in absolutem Alkohol, welcher mit getrockneter salpetriger Säure nahezu gesättigt war, eingetragen, es trat eine geringe Gasentwicklung ein, durch welche sich die Reaction, die bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge beginnt, bemerkbar machte, durch Kochen in offenem Gefässe war keine energische Einwirkung zu erzielen.

Beim Erhitzen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren auf ca. 120°C war dagegen nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden die Reaction vollendet. Beim Oeffnen des Rohres entwichen Ströme von Stickstoff und in den Röhren hatte sich eine hellbraune klare Lösung gebildet. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, es schied sich in reichlicher Menge ein Oel von dem angenehmen Geruch des Benzoësäureäthers ab, welches nun gewaschen, getrocknet und destillirt wurde. Dieses Oel ging bei 209—210°C (uncorr.) nahezu vollständig über und bildete nun eine farblose klare stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Benzoësäureäthers zeigte.

Zur völligen Feststellung der Identität wurde derselbe durch Eintragen in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt und so der bekannte Nitrobenzoëäther erhalten. Durch Umcrystallisiren aus Alkohol erhielt ich ihn in den bekannten, stark glänzenden durchsichtigen Blättern, die den charakteristischen Erdbeergeruch des Nitrobenzoëäthers besassen, und bei 40,5°C schmelzen.

Dieser Schmelzpunkt differirt etwas mit den Angaben der Lehrbücher, welche 42°C als Schmelzpunkt angeben.

Obwohl bei den wohlcharakterisirten Eigenschaften dieses schönen Körpers ein Zweifel der Identität nicht möglich war, so habe ich doch, um die Abweichung im Schmelzpunkte zu erklären, zum Vergleich eine Probe von reinem Benzoëäther aus der hiesigen Sammlung nitrirt und den erhaltenen Nitrobenzoëäther durch wiederholtes Umcrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Derselbe zeigte an demselben Thermometer constant ebenfalls den Schmelzpunkt 40,5°C, so dass ich die Ziffer 42° als etwas zu hoch angegeben betrachten muss.

Es entsteht somit bei Einwirkung von Salpetrigsäureäther auf Benzamid neben Stickstoff Benzoësäureäther. Die stattgehabte Reaction entspricht somit folgender Gleichung:

$$C_6 H_5 . CO . NH_2 + NO . OC_2 H_5 =$$
$$N_2 + H_2 O + C_6 H_5 CO . OC_2 H_5 .$$

Während also die NH_2 Gruppe im Dibromanilin und im Benzamid durch Salpetrigsäure-Hydrat in ganz gleicher Weise verändert, nämlich durch OH ersetzt wird, zeigt sie ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Salpetrigsäureäther, je nachdem sie an $C_6 H_5$ oder an $C_6 H_5 CO$ gebunden ist.

b. Pikramid.

Nach dem erwarteten Resultate, das die Einwirkung des Salpetrigsäureäthers auf Benzamid ergeben hatte, schien es interessant, den entsprechenden Versuch beim Pikramid anzustellen. Da diese Substanz einerseits ein dreifach nitrirtes Anilin $C_6 H_2 \begin{cases} (NO_2)_3 \\ NH_2 \end{cases}$ ist, während es anderseits die Eigenschaft eines Säureamid's, des Amid's der Pikrinsäure zeigt *).

*) Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass ich noch anderweitige organische NH_2 Verbindungen in Bezug auf ihr Verhalten gegen Salpetrigsäureäther zu untersuchen begonnen habe. Aldehydamoniak ist einer Ersetzung des NH_2 durch $OC_2 H_5$ nicht fähig, es wird vielmehr beim Erhitzen mit Salpetrigäther im zugeschmolzenen Rohr (wie beim Erhitzen mit Alkohol nach Ador und Baeyer) in Basen der Pikolinreihe umgewandelt. Glycocoll erzeugt bei der nämlichen Temperatur eine in Wasser und Alkohol unlösliche krystallisirte Base, die aus ihrer Lösung in HCl durch NH_3 in weissen Flocken gefällt wird. Succinamid und Oxamid liefern (ersteres bei 160°, letzteres erst in höherer Temperatur), in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindungen, welche mit dem Aethyläther der Succinaminsäure und Oxaminsäure identisch zu sein scheinen. Mit ihrer Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Zur Darstellung des zu dem Versuche erforderlichen Pikramids verfuhr ich folgendermassen:

50 Grm. reine Pikrinsäure wurden mit 60 Grm. fünffach Chlorphosphor in einer Reibschale zusammengerieben und zur Beschleunigung der Reaction auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Masse schmilzt unter starker Entwicklung von Salzsäure zusammen, es wurde so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Hierauf wurde die geschmolzene warme Masse in einer Reibschale mit 240 Grm. kohlensaurem Ammoniak des Handels innig zusammengerieben und das gelbbraune gefärbte fein zerriebene Gemenge auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, um das überschüssige kohlensaure Ammoniak zu vertreiben. Durch Auskochen der Masse mit viel Wasser und Auswaschen mit siedendem Wasser wurde das Pikramid (als in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag) isolirt.

Zur vollständigen Reinigung des Pikramids wurde der Niederschlag aus viel heissem Alkohol umcrystallisirt und getrocknet. Da das Pikramid, wie oben erwähnt, einerseits als trinitrirtes Anilin zu betrachten ist, andererseits wieder vollkommen die Eigenschaften eines Säureamids besitzt, so war bei der Behandlung mit Salpetrigsäureäther entweder die Bildung des bisher noch unbekannten Trinitrobenzols oder des Aethyläthers der Pikrinsäure zu erwarten, je nachdem die Reaction nach dem Einen oder Andern der nachfolgenden Schemata verlief:

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\NH_2\end{cases}+NO.OC_2H_5=N_2+C_2H_4O+H_2O+C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NO_2\\NO_2\end{cases}$$

oder

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\NH_2\end{cases}+NO.OC_2H_5=N_2+H_2O+C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_3\\OC_2H_5.\end{cases}$$

Auffallenderweise trat indessen keiner der beiden erwarteten Fälle ein, vielmehr zeigte das Pikramid eine ganz unerwartete Indifferenz gegen Salpetrigsäureäther, wie sie bisher bei keiner anderen organischen NH_2 Verbindung beobachtet ist. Beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre auf 100, 120, 150, 160°C, bei Temperaturen, bei denen sich der Salpetrigsäureäther unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt, blieb das Pikramid völlig unverändert. Es löste sich zwar in dem (nur in geringer Menge vorhandenen) Alkohol bei der hohen Temperatur reichlich, während es sich bekanntlich im offenen Gefässe in siedendem Alkohol nur sehr wenig löst; und schied sich beim Erkalten der Röhre in prachtvollen goldgelben Crystallen ab, diese zeigten indessen alle Eigenschaften des Pikramids, sie schmolzen bei 183°C, sublimirten in Form eines gelben Dampfes und lösten sich in kochender Natronlauge leicht unter reichlicher Ammoniakentwicklung. Bei stärkerem Erhitzen mit Salpetrigäther (auf 200°) wurde das Pikramid vollständig in eine schwarze theerartige Masse umgewandelt.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen hoffe ich die Kenntniss der aromatischen Amine in einigen Punkten nicht ganz unwesentlich erweitert und somit zur Förderung der chemischen Wissenschaft einen bescheidenen Beitrag geliefert zu haben.

Namentlich hoffe ich durch die weitere Bearbeitung der auf S. 49 (in der Anmerkung) angedeuteten Untersuchungen, die in der aromatischen Reihe gewonnenen Erfahrungen auch zur Beleuchtung des Verhaltens der in den Fettkörpern enthaltenen Amid-Gruppe verwerthen zu können.